PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C25D 3/48, 3/62

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/03700

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Januar 1998 (29.01.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03903

(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juli 1997 (21.07.97)

(30) Prioritätsdaten:
196 29 658.7 23. Juli 1996 (23.07.96) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Weissfrauenstrasse 9, D-60311 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: KUHN, Werner [DE/DE]; In der Gartel 35, D-63517 Rodenbach (DE). ZILSKE, Wolfgang [DE/DE]; Ernst-Reuter-Strasse 26, D-63457 Hanau (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: DEGUSSA AG; Patentabteilung, Postfach 1345, D-63403 Hanau (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: CYANIDE-FREE ELECTROPLATING BATH FOR DEPOSITION OF GOLD AND GOLD ALLOYS

(54) Bezeichnung: CYANIDFREIES GALVANISCHES BAD ZUR ABSCHEIDUNG VON GOLD UND GOLDLEGIERUNGEN

(57) Abstract

Cyanide-free electroplating baths for deposition of gold and gold alloy coatings, using sulfurous gold complexes that are stable for a relatively long time, can be used with current densities over 1 A/dm^2 and are practically odor-free, are obtained when the sulfurous compounds used are mercaptosulfonic acids, disulfide sulfonic acids or salts thereof.

(57) Zusammenfassung

Cyanidfreie galvanische Bäder zur Abscheidung von Gold- und Goldlegierungsüberzügen mit schwefelhaltigen Goldkomplexen, die längere Zeit stabil sind, mit Stromdichten über 1 A/dm^2 betrieben werden können und praktisch geruchsfrei sind, erhält man, wenn als schwefelhaltige Verbindungen Mercaptosulfonsäuren, Disulfidsulfonsäuren oder deren Salze eingesetzt werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabon	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Cyanidfreies galvanisches Bad zur Abscheidung von Gold und Goldlegierungen

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein cyanidfreies galvanisches Bad zur Abscheidung von Gold- und Goldlegierungsüberzügen, mit 0,5 bis 30 g/l Gold in Form eines Komplexes einer schwefelhaltigen Verbindung, 0 bis 50 g/l eines Legierungsmetalls in Form wasserlöslicher Verbindungen von Silber, Kupfer, Indium, Cadmium, Zink, Zinn, Wismut, Arsen und/oder Antimon, 1 bis 200 g/l der freien schwefelhaltigen Verbindung, 0 bis 200 g/l Leit- und Puffersalzen in Form von Alkaliboraten, -phosphaten, -citraten, -tartraten und/oder -gluconaten und gegebenenfalls Netzmitteln und Glanzbildnern.

Zur galvanischen Abscheidung von Gold werden heute überwiegend Elektrolyte auf der Basis von Goldcyanidkomplexen verwendet, die zumindest im alkalischen Bereich auch größere Mengen giftiger Alkalicyanide enthalten. Im sauren und neutralen Bereich entweicht das bei der Elektrolyse freiwerdendes Cyanid zumindest teilweise als hochtoxische Blausäure. Neben der starken Toxizität bereiten cyanidische Bäder Probleme bei der Entgiftung des Cyanids, die in der Praxis überwiegend mit Alkalihypochlorit erfolgt. Dabei können sich sogenannte adsorbierbare Halogenverbindungen (AOX) bilden, die Schwierigkeiten in der Abwasseraufbereitung verursachen.

Die Bemühungen zur Herstellung galvanischer Goldbäder ohne den Einsatz des giftigen Komplexbildner Cyanid reichen deshalb lange zurück. Außer Bädern auf der Basis von Goldsulfitkomplexen konnte jedoch bisher kein technisch verwertbares Bad hergestellt werden.

Derartige Goldsulfito-Komplexe haben jedoch den Nachteil einer geringen Stabilität und bilden selbst bei hohem Überschuß an freien Sulfitionen bei längerem Stehen der Lösung elementares Gold, womit die Lösung unbrauchbar wird.

Auch galvanische Bäder, dic das Gold in Form eines Thiosulfatokomplexes enthalten (DE-PS 24 45 538), sind nicht wesentlich stabiler. Sie zersetzen sich, wie auch andere bekannte Goldkomplexc mit schwefelhaltigen Verbindungen zum Teil bei längerem Stehen. In der EP-OS 0 611 840 werden die Goldthiosulfatokomplexe daher durch Zusatz von Sulfinaten stabilisiert. Die anwendbare Stromdichte ist bei diesen Bädern begrenzt und bei Stromdichten über 1 A/dm^2 tritt meist eine Zersetzung ein. Außerdem entstehen bei diesen Bädern normalerweise Geruchsbelästigungen.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein cyanidfreies galvanisches Bad zur Abscheidung von Gold- und Goldlegierungsüberzügen zu entwickeln, mit 0,5 bis 30 g/l Gold in Form eines Komplexes einer schwefelhaltigen Verbindung, 0 bis 50 g/l eines Legierungsmetalls in Form einer wasserlöslichen Verbindung von Silber, Kupfer, Indium, Cadmium, Zink, Zinn, Wismut, Arsen und/oder Antimon, 1 bis 200 g/l der freien schwefelhaltigen Verbindung, 0 bis 200 g/l Leit- und Puffersalzen in Form

von Alkaliboraten, -phosphaten, -citraten, -tartraten und/oder -gluconaten und gegebenenfalls Netzmitteln und Glanzbildnern, das auch über längere Zeit stabil sein, mit Stromdichten über 1 A/dm^2 betrieben werden und weitestgehend geruchsneutral sein sollte.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Bad als schwefelhaltige Verbindung des Goldkomplexes eine Mercaptosulfonsäure, eine Disulfidsulfonsäure, oder Gemische dieser Verbindungen enthält.

Geeignet sind auch die Salze, vorzugsweise die Alkalisalze, dieser Verbindungen.

Vorzugsweise enthalten die Bäder 1 bis 200 g/l der freien schwefelhaltigen Verbindung oder deren Alkalisalze im Überschuß gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung des entsprechenden Goldkomplexes.

Weiterhin ist es von Vorteil, wenn die Bäder 0,01 bis 10 g/l Netzmittel in Form von Tensiden und 0,1 bis 1000 mg/l Glanzbildner in Form von Selen- und/oder Tellurverbindungen enthalten.

Vorteilhafterweise wird das Bad bei einem pH-Wert von 7 bis 12 betrieben.

Die schwefelhaltigen Verbindungen, die für die erfindungsgemäßen Bäder geeignet sind, zeigen eine gute Wasserlöslichkeit und eine große Stabilität, verbunden mit einem geringen Dampfdruck, so daß kein übler Geruch wahrnehmbar ist.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden schwefelhaltigen Verbindungen lassen sich durch die allgemeine Formel I

$$X\text{-}S\text{-}CHR\text{-}(CR'R'')_n\text{-}SO_3H \qquad (I)$$

worin bedeutet

X H oder der Rest $-S-CHR-(CR'R'')_n-SO_3H$

R H, Alkyl oder Aryl mit bis zu 12 C-Atomen, SO_3H

R',R'' R, OH, SH, NH_2

n die Zahlen 0 bis 6

charakterisieren.

Typische Verbindungen der Formel I sind:

2-Mercaptoethansulfonsäure,
3-Mercaptopropansulfonsäure,
2,3-Dimercaptopropansulfonsäure
und Homologe
sowie

Bis-(2-Sulfoethyl)-disulfid
Bis-(3-Sulfopropyl)-disulfid und Homologe.
Die Verbindungen werden bevorzugt in Form ihrer Alkalisalze eingesetzt.

Die entsprechenden Goldkomplexe werden durch einfache Umsetzung von löslichen Goldverbindungen, wie z.B. Tetrachlorogoldsäure, Natriumauratlösungen oder ähnlichen, mit der stöchiometrischen Menge oder einem Überschuß an diesen schwefelhaltigen Verbindungen in wässriger Lösung erhalten. Zu beachten ist die für die Reduktion zu Gold-(I) erforderliche stöchiometrische Menge an schwefelhaltigen Verbindungen. Soll das galvanische Bad frei von Chloridionen sein, so ist Gold zunächst mit Ammoniaklösung als Knallgold zu fällen, gründlich zu waschen und in einer wässrigen Lösung der schwefelhaltigen Verbindung aufzulösen.

Die Lösung des Goldkomplexes kann direkt zur Bereitung des galvanischen Bades verwendet werden. Das Bad enthält vorzugsweise einen Überschuß an schwefelhaltigen Verbindungen von 1-200 g/l.

Die Mitabscheidung weiterer Metalle neben Gold aus diesem System zur Beeinflussung der Schichteigenschaften ist möglich. Interessant ist die Mitabscheidung von Silber, Kupfer, Indium, Cadmium, Zinn, Zink, Wismut sowie der Halbmetalle Arsen und Antimon. Sie werden entweder in Form der entsprechenden Schwefelverbindungen eingesetzt, wie bevorzugt bei Silber und Kupfer, oder in Form anderer Komplexe mit Hydroxylionen, mit Nitrilotriessigsäure, oder Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), als Komplexe mit Hydroxycarbonsäuren, wie Gluconsäure, Citronensäure und Weinsäure, als Komplexe mit Dicarbonsäuren, wie Oxalsäure, mit Aminen, wie Ethylendiamin, mit Phosphonsäuren, wie 1-Hydroxyethandiphosphonsäure,

Aminotrimethylenphosphonsäure oder Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure.

So wird Wismut bevorzugt als Citrat oder EDTA-Komplex, Zinn bevorzugt als Oxalatostannnat(IV) oder Zinn(II)-Gluconat-Komplex und Indium als Gluconat- bzw. EDTA-Komplex eingesetzt. Arsen und Antimon dient vorwiegend zur Härtesteigerung und Glanzbildung. Arsen wird bevorzugt in Form von Alkaliarsenitverbindungen, Antimon bevorzugt in Form von Alkaliantimonyltartrat eingesetzt. Die Konzentration der Legierungsmetalle kann in weiten Grenzen zwischen 10 mg/l und 50 g/l variieren. Die Konzentration der freien Komplexbildner im Bad kann zwischen 0,1 und 200 g/l liegen.

Durch Zugabe weiterer Glanzbildner, wie Verbindungen von Selen und Tellur, beispielsweise als Alkaliselenocyanat, -selenit oder -tellurit in Konzentrationen von 0,1 mg/l-1 g/l können glänzende Legierungsschichten erhalten werden.

Der Zusatz von Leit- und Puffersubstanzen, wie Borate, Tetraborate, Phosphate, Citrate, Tartrate oder Gluconate der Alkalimetalle in Konzentrationen von 1-200 g/l erhöhen die Leitfähigkeit und Streufähigkeit des Bades.

Der Zusatz von 0,01-10 g/l Netzmittel reduziert nicht nur die Oberflächenspannung, sondern kann auch die Glanzbildung positiv beeinflussen. Verwendung finden z.B. ionische und nichtionische Tenside vom Ethylenoxidaddukttyp, wie Alkyl(Fettsäure-) oder Nonylphenolpolyglycolether mit Endgruppen als Alkohol, Sulfat, Sulfonat oder Phosphat sowie perfluorierte Verbindungen, wie

Perfluoralkancarboxylate oder -sulfonate sowie kationische Tenside, z.B. Tetraalkyammoniumperfluoroalkansulfonate.

Erfindungsgemäß enthalten die Bäder somit:

0,5-30 g/l Gold als Komplex mit schwefelhaltigen Verbindungen aus der Gruppe der Mercaptosulfonsäuren bzw. ihrer Alkalisalze.

1-200 g/l freie schwefelhaltige Verbindungen bzw. der Alkalisalze.

0-200 g/l Leit- und Puffersubstanzen aus der Gruppe der Alkaliborate, -phosphate, -citrate, -tartrate, -gluconate.

0-50 g/l Legierungsmetall aus der Gruppe Silber, Kupfer, Cadmium, Indium, Zinn, Zink, Wismut, Arsen und Antimon in Form der genannten Komplexe und Verbindungen.

0-1000 mg/l Glanzbildner aus der Gruppe Selen und Tellur in Form von Selenit, Selenocyanat oder Tellurid der Alkalimetalle.

0-10 g/l Netzmittel z.B. ionische und nichtionischeTenside vom Ethylenoxidaddukttyp wie Alkyl(Fettsäure-) oder Nonylphenolpolyglycolether mit Endgruppen als Alkohol, Sulfat, Sulfonat oder Phosphat sowie perfluorierte Verbindungen wie Perfluoralkancarboxylate oder Sulfonate sowie kationische Tenside, z.B. Tetraalkyammoniumperfluoroalkansulfonate.

Folgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

1. 5 g Gold als Gold-2-Mercaptoethansulfonat-Komplex, 20 g 2-Mercaptoethansulfonsäure und 50 g Dikaliumphosphat werden zu einem Liter gelöst. Der pH-Wert wird mit Natronlauge auf pH 10 eingestellt. Bei der anschließenden Elektrolyse bei 50°C und 1,5 A/dm^2 wird auf einer Kupferkathode ein glatter, gleichmäßig haftender Goldüberzug von 5 µm Dicke erhalten. Das Bad ist nahezu geruchsfrei und zeigt auch bei längerer Elektrolyse keine Zersetzungserscheinungen.

2. Setzt man dem Bad aus Beispiel 1 2 g eines Kupfer-2-Mercaptopropansulfonsäure-Komplexes zu, so erhält man bei der Elektrolyse rötliche Gold-Kupferschichten.

3. Setzt man dem Bad aus Beispiel 2 weitere 0,3 g Kaliumoxalatostannat(IV) und 400 µg Kaliumselenocyanat als Glanzbildner zu und elektrolysiert bei 50°C und 2 A/dm^2, so erhält man glänzende, rosefarbene Überzüge einer Gold-Kupfer-Zinn-Legierung.

4. 4 g Gold und 2 g Silber als Bis-(3-Sulfopropyl)-disulfid-Komplexe, 30 g (3-Sulfopropyl)-disulfid, 50 g Natriumgluconat und 20 mg Kaliumtellurit werden zu einem Liter gelöst. Der pH-Wert wird mit Natronlauge auf 12 eingestellt. Bei der Elektrolyse bei 55°C und 1,5 A/dm^2 erhält man auf einer Kupferkathode eine glänzende, grünlich-gelbe duktile Schicht einer Gold-Silber-Legierung.

Patentansprüche:

1. Cyanidfreies galvanisches Bad zur Abscheidung von Gold- und Goldlegierungsüberzügen, mit 0,5 bis 30 g/l Gold in Form eines Komplexes einer schwefelhaltigen Verbindung, 0 bis 50 g/l eines Legierungsmetalls in Form wasserlöslicher Verbindungen von Silber, Kupfer, Indium, Cadmium, Zink, Zinn, Wismut, Arsen und/oder Antimon, 1 bis 200 g/l der freien schwefelhaltigen Verbindung, 0 bis 200 g/l Leit- und Puffersalzen in Form von Alkaliboraten, -phosphaten, -citraten, -tartraten und/oder -gluconaten,
dadurch gekennzeichnet,
daß es als schwefelhaltige Verbindung des Goldkomplexes eine Mercaptosulfonsäure, eine Disulfidsulfonsäure, deren Salze oder Gemische dieser Verbindungen enthält.

2. Cyanidfreies galvanisches Bad nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß es eine Verbindung der allgemeinen Formel I

$$X\text{-}S\text{-}CHR\text{-}(CR'R'')_n\text{-}SO_3H \qquad (I)$$

worin bedeutet

X H oder der Rest $-S-CHR-(CR'R'')_n-SO_3H$

R H, Alkyl oder Aryl mit bis zu 12 C-Atomen, SO_3H

R',R'' R, OH, SH, NH_2

n die Zahlen 0 bis 6

enthält.

3. Cyanidfreies galvanisches Bad nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 2-Mercaptoethansulfonsäure, 3-Mercaptopropansulfonsäure, 2,3-Dimercaptopropansulfonsäure, Bis-(2-Sulfopropyl)-disulfid, Bis-(3-Sulfopropyl)-disulfid oder deren Alkalisalze enthält.

4. Cyanidfreies galvanisches Bad nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,01 bis 10 g/l Netzmittel in Form eines Tensids und 0,1 bis 1000 mg/l Glanzmittel in Form von Selen- und/oder Tellurverbindungen enthält.

5. Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Gold und Goldlegierungen aus einem cyanidfreien galvanischen Bad, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung aus einem Bad nach den Ansprüchen 1 bis 4 erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Bad bei einem pH-Wert von 7 bis 12 betrieben wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr. ial Application No
PCT/EP 97/03903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C25D3/48 C25D3/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 006, 28 June 1996 & JP 08 041676 A (EBARA YUUJIRAITO KK), 13 February 1996, see abstract ---	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 89, no. 14, 2 October 1978 Columbus, Ohio, US; abstract no. 119754, SHIMADA, SHINICHI: "Gold plating method" XP002045393 see abstract & JP 53 037 149 A (TOHO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., JAPAN) ---	
A	EP 0 693 579 A (HERAEUS GMBH W C) 24 January 1996 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
31 October 1997	14. 11. 97

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Van Leeuwen, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...formation on patent family members

Inter nal Application No
PCT/EP 97/03903

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0693579 A	24-01-96	DE 4444232 C	09-05-96
		DE 59500558 D	02-10-97
		US 5549810 A	27-08-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern ...ales Aktenzeichen
PCT/EP 97/03903

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C25D3/48 C25D3/62

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 006, 28.Juni 1996 & JP 08 041676 A (EBARA YUUJIRAITO KK), 13.Februar 1996, siehe Zusammenfassung ---	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 89, no. 14, 2.Oktober 1978 Columbus, Ohio, US; abstract no. 119754, SHIMADA, SHINICHI: "Gold plating method" XP002045393 siehe Zusammenfassung & JP 53 037 149 A (TOHO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., JAPAN) ---	
A	EP 0 693 579 A (HERAEUS GMBH W C) 24.Januar 1996 -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
31.Oktober 1997	14. 11. 97
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	**Bevollmächtigter Bediensteter** Van Leeuwen, R

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interne Aktenzeichen
PCT/EP 97/03903

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0693579 A	24-01-96	DE 4444232 C	09-05-96
		DE 59500558 D	02-10-97
		US 5549810 A	27-08-96